

氏 名	北 和 久
生 年 月 日	
本 籍	石川県
学 位 の 種 類	博士(工学)
学 位 記 番 号	博乙第239号
学位授与の日付	平成13年9月28日
学位授与の要件	論文博士(学位規則第4条第2項)
学位授与の題目	Cu基合金の再結晶と析出挙動
論文審査委員(主査)	門前 亮一(工学部・教授)
論文審査委員(副査)	茶谷 明義(工学部・教授) 北川 和夫(工学部・教授) 佐々木敏彦(教育学部・助教授) 池野 進(富山大学工学部・教授)

学 位 論 文 要 旨

Coherent γ -Fe precipitate particles first appear in a Cu matrix by aging a supersaturated Cu-Fe alloy. These spherical γ -Fe particles transform martensitically into α -Fe by plastic deformation of the alloy. Recrystallization of a deformed and annealed Cu-Fe alloy is retarded by α -Fe particles. The primary purpose of this work is to study the recrystallization and precipitation in Cu-Fe based alloys in order to improve the heat resistance of industrially processed Cu-Fe based alloys.

The influence of dispersions of particles on the recrystallization behavior was revealed for an industrially processed Cu-Fe-P alloy by means of micro-hardness measurement and metallographic observation. A specimen with smaller α -Fe particles has a higher heat resistance and a higher strength. The effects of small amounts of elements (Sb, Sn, Ti, P and Be) on the recrystallization of a Cu-Fe alloy were also investigated. A 0.05mass%Be-added alloy was found to recrystallize least easily. Moreover, the effects of Be addition on the nucleation and growth of γ -Fe particles, and the growth of spherical α -Fe particles were examined for a Cu-Fe alloy by both transmission electron microscopy observation and electric resistivity measurement. The nucleation and coarsening rates of γ -Fe particles increased and decreased with increasing Be content, respectively. The values of the Fe/Cu interface energy and volume diffusivity for Cu-Fe alloys with and without Be were derived from the data of coarsening.

Also, the nucleation and growth of discontinuous precipitation were systematically studied for [001] symmetric tilt and twist boundaries in Cu-Be alloy bicrystals. In addition, the values of pre-exponential factor and activation energy for boundary diffusion were evaluated as a function of the misorientation angle.

Feを数%程度含有するCu-Fe系合金は、比較的強度が高く、導電性、耐熱性(耐軟化特性)に優れ加工性も良好であり、ICリードフレームなどの電子部品用材料として広範囲にわたって工業的に実用化されている。近年、リードフレームは小型化、薄型化および多ピン化される傾向にあるため、ICの組立工程ではリードフレームの耐軟化特性を向上させること、すなわち再結晶温度を上昇させることが重要な課題となっている。

過飽和Cu-Fe合金の時効によりCu母相内には母相と同じFCC構造を持つ球状で整合な γ -Fe粒子が最初に析出する。この合金に外力を加え塑性変形させると、準安定な γ -Fe粒子は安定相である α -Fe粒子へとマルテンサイト変態を起こす。これらの α -Fe粒子は再結晶粒界の移動を抑制し、合金の耐熱性を向上させると考えられている。実用Cu-Fe系合金のさらなる耐熱性の向上を目指すには、まず実用材中の粒子の析

出挙動を把握する必要があるが、析出と再結晶挙動の関係を定量的に調べた研究はこれまでに報告されていない。本研究では、Cu-Fe合金に微量のZn, Pを含有する実用合金を用いて製造工程(熱間圧延→冷間圧延→時効→最終的な冷間圧延)で生成する粒子の種類と形態を明確にし、耐軟化特性と引張強度特性に及ぼす粒子の分布形態の影響を検討した。

熱間圧延あるいは水冷および時効の製造工程で生成した γ -Fe粒子は、その後の塑性変形により α -Fe粒子へとマルテンサイト変態した。実用材では、このように形成された α -Fe粒子とFig. 1に例示するような粗大な Fe_3P 粒子が存在することがわかった。再結晶の核形成は、熱間圧延後に観察された直径 $1\mu\text{m}$ 以上の粗大な Fe_3P 粒子で主に起こった(Fig. 1)。一方、 α -Fe粒子が細かく密に分散するほど再結晶粒界の移動の抑制効果は大きくなった。Fig. 2に、時効条件を変えて作製した各種実用材について、773Kで恒温焼鈍したときのビッカース硬さの変化を焼鈍時間に対して示す。耐熱性の高い実用材から順に試料1, 4, 5, 6, 2, 3となっているが、この順に小さな α -Fe粒子と Fe_3P 粒子を含むことがわかった。より小さな α -Fe粒子とより小さな Fe_3P 粒子を含む試料ほど、耐熱性と引張強さが高く、伸びが小さいことが明らかとなった。

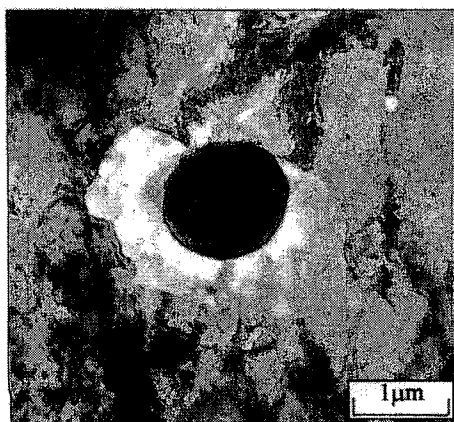


Fig. 1 Nucleation of recrystallization at a coarse Fe_3P particle in a specimen annealed at 773K for 30sec after final cold rolling.

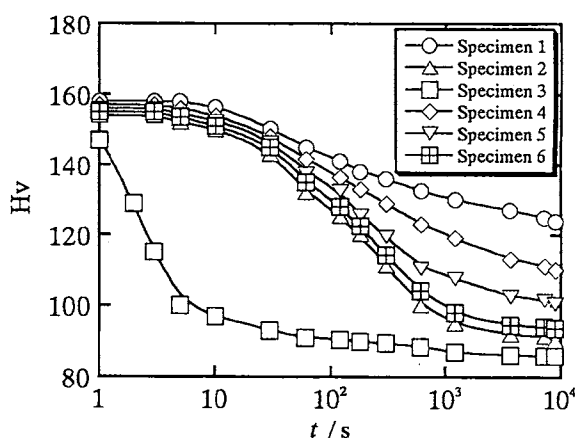


Fig. 2 Softening behavior of specimens 1 to 6 in isothermal annealing at 773K.

Cu-Fe合金の耐軟化特性を向上させる方法の一つとして第3元素の添加が挙げられる。純Cuの再結晶に及ぼす元素添加の影響はこれまでも数多く調査されており、一般にSb, Sn, Ti, P等の固溶が粒界移動を妨げ、再結晶を遅滞させるため軟化温度を高めると報告されている。しかし、Cu-Fe合金に元素を添加したときの軟化特性について、系統的に調べた報告は今までに見当たらない。次に、Cu-Fe系合金の耐軟化特性の向上を目的とし、Sb, Sn, Ti, P, Beを添加元素として選び、Cu-Fe合金に添加した各種試料の軟化特性を硬さ測定と組織学的観察から調べた。

1h等時軟化曲線の焼鈍前の硬度から、焼鈍前と973K焼鈍後の硬度差の1/3低下したときの温度 $T_{1/3}$ を添加量の関数としてFig. 3に示す。各元素添加試料中の再結晶粒の核形成と成長は、添加量に強く依存し、0.05mass%Be添加により最も抑制され、再結晶し難い。Ti添加試料では $1\mu\text{m}$ 以上の Fe_2Ti 析出粒子回りが、P添加試料では $1\mu\text{m}$ 以上の Fe_3P 析出粒子回りが主要な核形成位置であり、Fig. 4に例示するようにSb, Sn, Beを添加した場合は主要な核形成位置は約 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒界上の α -Fe析出粒子回りであった。これら Fe_2Ti 粒子、 Fe_3P 粒子、 α -Fe粒界粒子のサイズと再結晶核形成のし易さの間には良い相関が見られ、粒子サイズが小さいほど核形成し難い傾向を示した。元素添加はCu母相中の α -Fe粒子の分散状態に影響を与え、それによって再結晶粒の成長が支配されると考えられた。

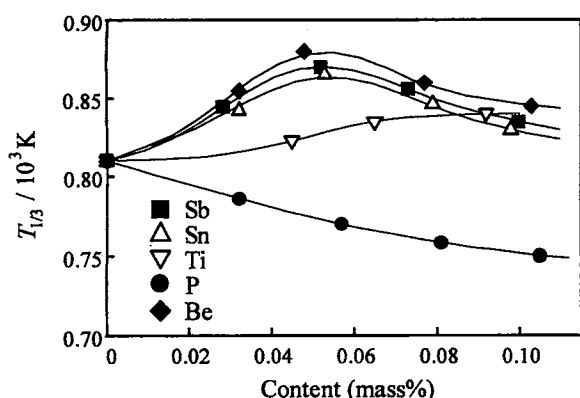


Fig. 3 Variation of $T_{1/3}$ due to small additions of elements.

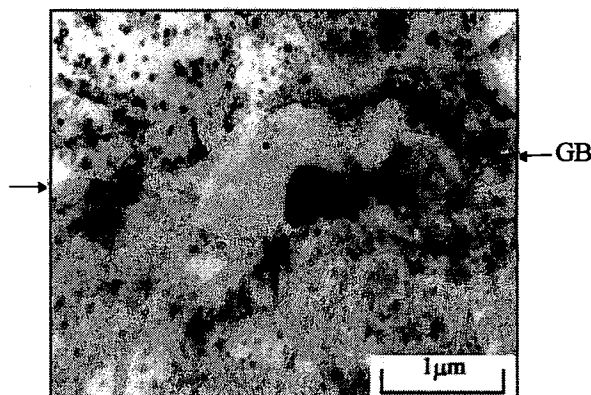


Fig. 4 Nucleation of recrystallization at an α -Fe particle at a grain boundary in a 0.05mass%Be-doped specimen annealed at 873K for 1min.

これまでに、Cu母相中の α -Fe粒子の分散状態がCu-Fe系合金の再結晶に対して、重要な役割を果たすことが明らかとなった。この分散状態は γ -Fe粒子の核形成および成長と密接な関係がある。次に球状 γ -Feおよび球状 α -Fe粒子の成長を調査する。通常、 α -Fe粒子は棒状に成長するが、再結晶粒中の α -Fe粒子は長時間の時効後でさえも球状が保持されることを見出した。

γ -Fe粒子のオストワルド成長についての実験的な研究は、サイズ測定から数多くなされ、整合 γ -Fe粒子とCu母相の間の界面エネルギーが求められている。報告されている値は研究者によってかなり異なり、 $0.14 \sim 0.40 \text{ J/m}^2$ であり、この理由として採用されたCu中のFeの体積拡散係数や固溶限の違いが考えられる。このようなサイズ測定により粗大化過程を調べる方法の他に、電気抵抗の測定からも調査することができ、この方法では固溶限も求めることができる。さらにサイズ測定と抵抗測定による方法を併用すると、界面エネルギーおよび母相中の溶質の拡散係数を、それぞれの値がわからなくても別々に決定することができる。本研究ではこれらの方法を併用して γ -Fe粒子の粗大化過程を調査し、固溶限を求めるとともに、信頼性の高い界面エネルギー並びに拡散係数を算出した。また、球状 α -Fe粒子の成長についても同様な方法で検討した。

Fig. 5に、Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)の理論に従い、 γ -Feと α -Fe粒子について \bar{r}^3 (\bar{r} :平均半径)を時効時間 t に対して示す。またLSW理論から導かれる理論に従い、Fig. 6にCu中のFe濃度 C を $t^{-1/3}$ に対

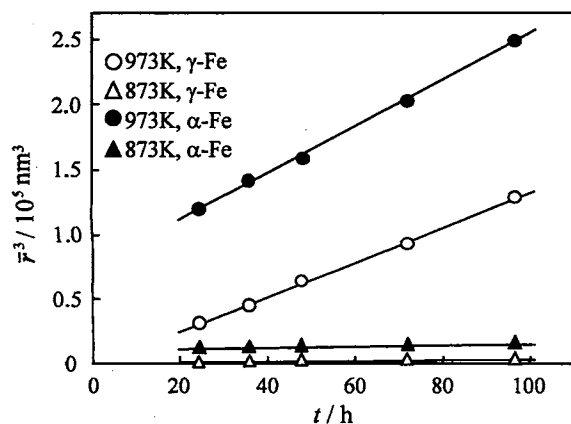


Fig. 5 Growth curves of γ -Fe and α -Fe particles in Cu-1.0mass%Fe specimens aged at 873K and 973K.

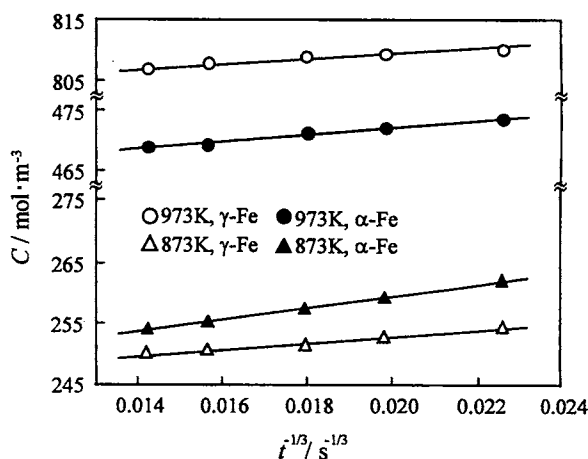


Fig. 6 Variation in the Fe concentration, C , in the matrix of Cu-1.0mass%Fe specimens with γ -Fe and α -Fe particles aged at 873K and 973K with $t^{-1/3}$.

して示す。いずれの場合も、 γ -Feと α -Fe粒子の成長速度論は、LSWの理論に良く従う。どの温度においても、 γ -Fe粒子に比べ α -Fe粒子の方が成長し易いことがわかる。Fig. 6から求めた準安定な γ -Feに対するCu中のFeの固溶限は安定な α -Feに対するそれよりも大きく、それらの電気抵抗測定から得られる固溶限は他の方法で求められた固溶限と良く一致していた。Fig. 5と6から求めた粗大化のデータから、Fe粒子とCu母相の間の界面エネルギー Γ とCu母相中のFeの拡散係数をそれぞれの値とは関係なく独立に見積もった。 Γ の値は、これまでに報告されている値とほぼ一致し、 0.25J/m^2 であった。非整合 α -Fe粒子の界面エネルギーの値は Γ 値の約2倍の 0.52J/m^2 と見積もれた。得られた体積拡散の活性化エネルギーと振動数因子は 213kJ/mol 、 $1.05 \times 10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$ であった。

上述したように、Cu-Fe合金に各種元素を添加して再結晶挙動を調査し、Be添加により整合 γ -Fe粒子が最も細かく密に分散し、その後の圧延により形成された α -Fe粒子が再結晶粒の成長に対し最も大きい抑制効果を持ち、結果として耐酸化特性が最も向上することがわかった。そこで本研究では、Cu-Fe合金へのBe添加と溶体化温度が γ -Fe粒子の形成と成長に及ぼす効果についても明らかにした。

Fig. 7に、電気抵抗の測定から得られる各試料の単位体積あたりの γ -Fe粒子の数 N を時効時間 t の関数として示す。溶体化温度 T_s が高い方が、あるいはBe添加量が多いほど、 γ -Fe粒子の核形成速度は速くなった。Cu中のFe濃度 C を時効時間 $t^{-1/3}$ に対してFig. 8に示す。Be添加量の増加にともなってオストワルド成長への移行がより早期に起こっている。 \bar{r} を t に対してプロットしたものをFig. 9に示す。 γ -Fe粒子の粗大化過程における成長速度はBe添加量の増加とともに遅くなる。これはCu中のFeの拡散係数、およびCu中のFeの固溶限が小さくなるためである。

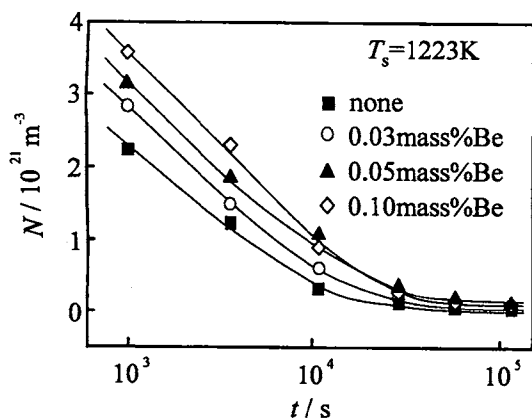


Fig. 7 Change in the number of γ -Fe particles per unit volume, N , during aging at 873K after solution treatment at 1223K.

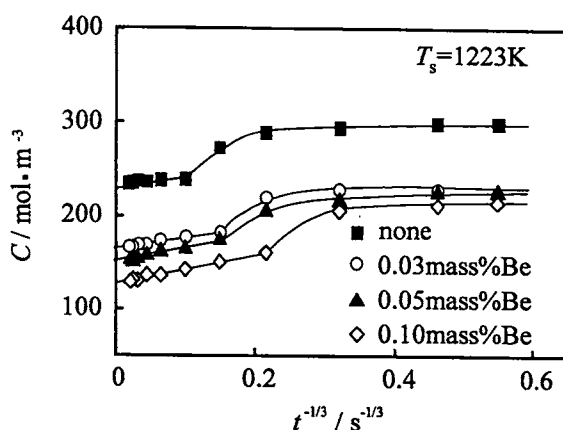


Fig. 8 Change in the Fe concentration in the matrix of Cu-Fe and Cu-Fe-Be alloys, C , with $t^{-1/3}$, aged at 873K after solution treatment at 1223K.

過飽和固溶体からの析出には、以上のような析出相が結晶粒内に均一に形成され、母相の溶質濃度が連続的に減少してゆく連続析出以外に、粒界で起こった析出が粒界の移動をともなう粒内に向かって進行し、セルあるいはノジュールと称される組織を形成する不連続析出がある。不連続析出の起こり易さは各粒界ごとに異なることは良く知られており、これは、粒界移動や粒界拡散などの因子が個々の粒界の性質に依存するためである。しかし不連続析出への粒界性格の影響を、双結晶を用いて系統的に調べた報告は今までに見当たらない。本研究では、Cu-Be合金双結晶を用いて [001] 対称傾角粒界

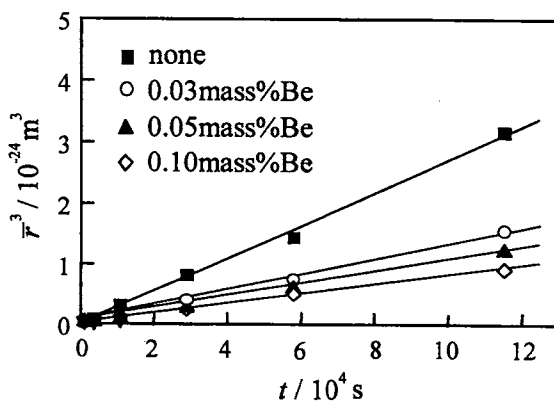


Fig. 9 Growth curves of γ -Fe particles in Cu-Fe-Be alloys aged at 873K.

およびねじれ粒界上の不連続析出を系統的に調査し、セル形成と成長の粒界性格依存性を調査した。

Fig. 10(a)と(b)にそれぞれ対称傾角粒界およびねじれ粒界について523K時効におけるセル成長速度 v を方位差 θ の関数として示す。いずれの場合も v の方位差依存性は単調ではなく、カuspが存在している。他の温度で時効したときの v - θ 曲線にも同様な方位差でカuspが観察された。Fig. 11(a)と(b)にそれぞれ対称傾角粒界およびねじれ粒界において523Kで時効したときの潜伏期間 τ を θ に対して示す。Fig. 10(a)と(b)の v - θ 曲線と同様な方位差でピークが見られる。対称傾角粒界では、ねじれ粒界に比べ、セル形成と成長が容易であることがわかる。傾角粒界およびねじれ粒界の2種類の粒界のいずれにおいても、セル形成のための潜伏期間とセル成長速度の方位差依存性はこれまでに報告されているCuの粒界エネルギー-方位差曲線とカuspの位置など類似性が見られる。より大きな粒界エネルギーを持つ粒界ほど潜伏期間が短く、セル成長が速いと結論される。さらに実験的に決定されたパラメータを幾つかのセル成長のモデルに適用し、速度論的解析を通してCu中のBeの粒界拡散係数を決定した。2種類の粒界のいずれの場合も、粒界拡散性と粒界エネルギーとの間には密接な相関関係が成立していた。小さな粒界エネルギーを持つ粒界ほど、粒界拡散の活性化エネルギーの値と前指数項の値が大きく、粒界拡散が起こり難いと結論される。

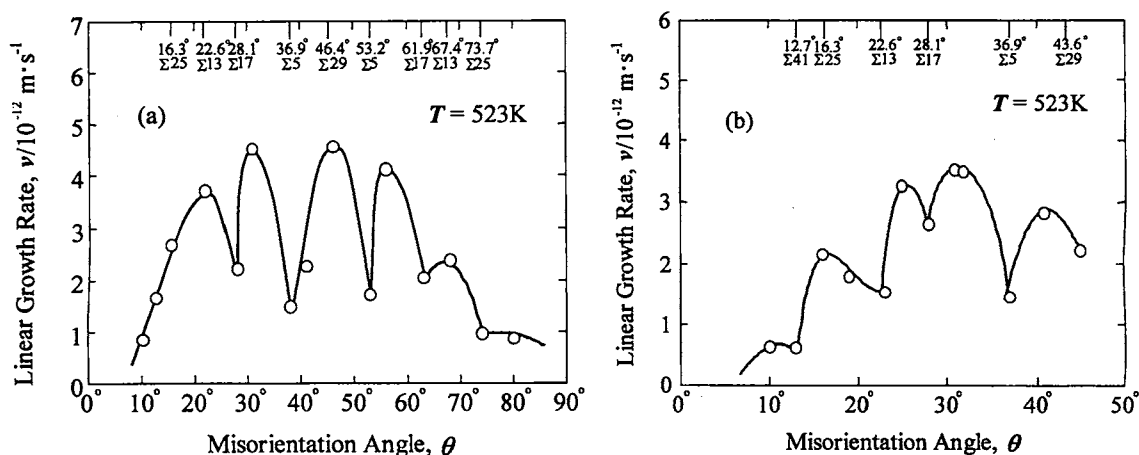


Fig. 10 Cell growth rate, v , at 523K, plotted against the misorientation angle, θ , for (a) [001] symmetric tilt boundaries and (b) [001] twist boundaries.

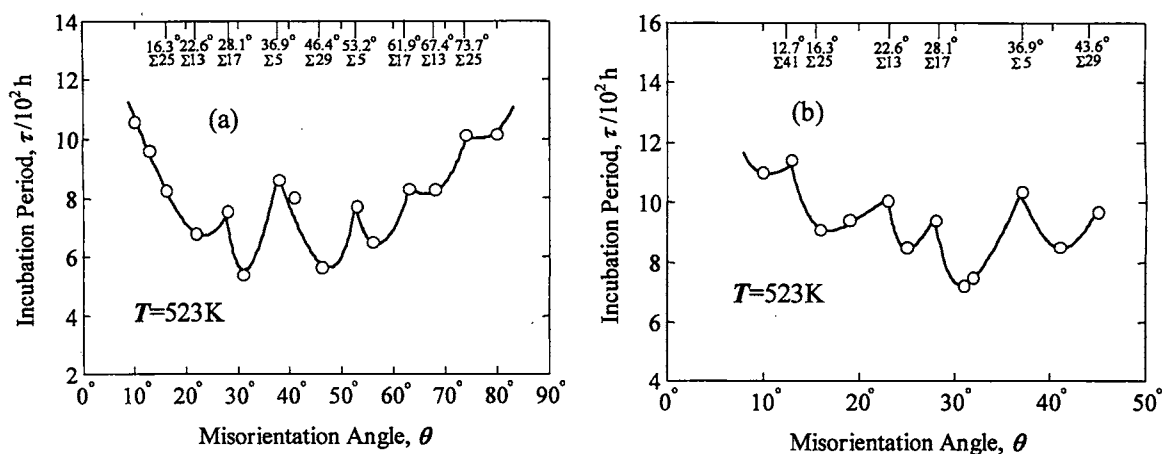


Fig. 11 Incubation period, τ , to initiate discontinuous precipitation at 523K, plotted against the misorientation angle, θ , for (a) [001] symmetric tilt boundaries and (b) [001] twist boundaries.

学位論文審査結果の要旨

平成 13 年 8 月 1 日に第 1 回学位論文審査委員会を開催し、平成 13 年 8 月 3 日に口頭発表と第 2 回審査委員会を開催して、慎重に協議した結果、以下のように判定した。

研究歴および学力：申請者は昭和 60 年に金沢工業大学工学部機械工学科を卒業し、現在金沢大学工学部機能機械工学科助手の職にある。その研究歴は約 14 年であり、国内国外の学会誌に掲載された多数の論文および口頭発表時の質疑応答から、博士課程修了者と同等以上の学力を有するものと判断した。

論文：本論文は、実用 Cu-Fe 系合金の耐軟化特性の向上を目的として、再結晶特性並びに粒子の析出と成長を調査するとともに、不連続析出を示す代表的な合金である Cu-Be 合金の双結晶を使用し、不連続析出の粒界性格依存性を検討したものである。まず、実用 Cu-Fe 系合金の製造工程で生成する粒子の種類と形態を明確にし、耐軟化特性に及ぼす粒子の分布形態の影響を硬さ測定と組織学的観察から調べ、耐軟化特性向上に対する指針を与えている。また、Sb, Sn, Ti, P, Be を添加元素として選び、元素を含む Cu-Fe 合金の再結晶特性を調査している。その結果、Be 添加が耐軟化特性の向上に最も有効であることが明らかとなり、再結晶特性に大きな影響を与える γ -Fe 粒子の形成と成長に及ぼす Be 添加の効果についても検討している。さらに、Cu-Be 合金双結晶を用いた実験から、[001] 対称傾角粒界とねじれ粒界上のセル形成のための潜伏期間とセル成長速度は粒界エネルギーとよい相関があることを見出し、その上個々の粒界での粒界拡散係数なども決定している。

以上より、本論文は博士（工学）の学位に値するものと判定する。